

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-256113

(43)Date of publication of application : 09.10.1995

(51)Int.Cl.

B01J 29/064

B01D 53/86

B01D 53/94

(21)Application number : 06-047069

(71)Applicant : NISSAN MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 17.03.1994

(72)Inventor : KANESAKA HIROYUKI

KAWAKAMI KATSUYA

KACHI NAOKI

(54) CATALYST FOR PURIFICATION OF EXHAUST GAS

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a catalyst capable of efficiently removing hydrocarbons, CO and NOx in exhaust gas discharged from the internal-combustion engine of an automobile, etc.

CONSTITUTION: A 1st coating layer based on activated alumina contg. at least one kind of noble metal selected from among Pt, Pd and Rh is formed on a catalyst carrier, a 2nd coating layer of an inorg. material based on activated alumina not contg. a noble metal is formed on the 1st coating layer and a 3rd coating layer of an inorg. material based on zeolite powder contg. a metal by ion exchange is formed on the 2nd coating layer. The resultant catalyst is disposed on the upper stream side of a catalytic converter and a ternary catalyst is disposed on the downstream side.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-256113

(43) 公開日 平成7年(1995)10月9日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 29/064	Z A B A			
B 0 1 D 53/86	Z A B			
53/94				
		B 0 1 D 53/ 36	Z A B	
			1 0 2 H	
		審査請求 未請求 請求項の数 4	OL (全 10 頁)	最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-47069

(22) 出願日 平成6年(1994)3月17日

(71) 出願人 000003997

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(72) 発明者 金坂 浩行

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

(72) 発明者 川上 勝也

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

(72) 発明者 可知 直樹

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

(74) 代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外8名)

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化用触媒

(57) 【要約】

【目的】 自動車などの内燃機関から排出される排気ガス中の炭化水素(HC)、一酸化炭素(CO)及び窒素酸化物(NO_x)を効率良く浄化することのできる排ガス浄化用触媒を提供すること。

【構成】 触媒担体上に白金、パラジウム及びロジウムからなる群から選ばれた少なくとも1種の貴金属を含有する活性アルミナを主成分とした第1コート層を設け、該第1コート層上に貴金属成分を含まない活性アルミナを主成分とした無機物から成る第2コート層を設け、該第2コート層上に金属をイオン交換したゼオライト粉末を主成分とした無機物から成る第3コート層を設けてなる触媒を触媒コンバーターの上流側に配置し、三元触媒を前記コンバーターの下流側に配置したことを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 触媒担体上に白金、パラジウム及びロジウムからなる群から選ばれた少なくとも1種の貴金属を含有する活性アルミナを主成分とした第1コート層を設け、該第1コート層上に貴金属成分を含まない活性アルミナを主成分とした無機物から成る第2コート層を設け、該第2コート層上に金属をイオン交換したゼオライト粉末を主成分とした無機物から成る第3コート層を設けてなる触媒を触媒コンバーターの上流側に配置し、三元触媒を前記コンバーターの下流側に配置したことを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項2】 三元触媒として白金、パラジウム及びロジウムからなる群から選ばれた少なくとも1種の貴金属を含有する活性アルミナを主成分とした無機物を触媒担体にコーティングした触媒を用いることを特徴とする請求項1記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項3】 触媒担体上に白金を含有する活性アルミナを主成分とした第1コート層を設け、該第1コート層上に貴金属成分を含まない活性アルミナを主成分とした無機物から成る第2コート層を設け、該第2コート層上に金属をイオン交換したゼオライト粉末を主成分とした無機物から成る第3コート層を設けてなる触媒を触媒コンバーターの上流側に配置し、貴金属成分としてパラジウムのみを含む三元触媒を前記コンバーターの下流側に配置したことを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項4】 イオン交換金属として銅及び／又はコバルトを用いたことを特徴とする請求項1又は3記載の排ガス浄化用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、排ガス浄化用触媒に関し、特に、自動車などの内燃機関から排出される排気ガス中の炭化水素(HC)、一酸化炭素(CO)及び窒素酸化物(NO_x)を効率良く浄化することのできる排ガス浄化用触媒に関する。

【0002】

【従来技術】従来、ゼオライトを用いる排ガス浄化用触媒としては、内層に酸化反応を生じさせる貴金属成分を含む触媒層をコーティングした後、その触媒層上にゼオライトをコーティングし、更にCuをイオン交換して調製された触媒が提案されている(特開平1-127044号公報)。この触媒は、排気中の酸素濃度が理論値より大きくなった状態(リーン、バーン雰囲気)であっても、効率良くHC、CO及びNO_xを浄化することが知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記したような触媒層構造を有する触媒は、耐久後の性能が内層に酸化触媒層を持たない触媒よりも劣化し、十分な浄化活性が得られないという欠点があった。また、この触

媒は、貴金属成分を含む触媒層を有するので、理論空燃比近傍での三元性能も有するが、コーティング層の厚さや貴金属成分の担持量等の関係により、充分な三元性能が得られないという欠点があった。

【0004】従って本発明の目的は、耐久後であってもリーンバーン雰囲気下で充分な排気浄化特性を有する排ガス浄化用触媒を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明の上記の目的は、触媒担体上に白金、パラジウム及びロジウムからなる群から選ばれた少なくとも1種の貴金属を含有する活性アルミナを主成分とした第1コート層を設け、該第1コート層上に貴金属成分を含まない活性アルミナを主成分とした無機物から成る第2コート層を設け、該第2コート層上に金属をイオン交換したゼオライト粉末を主成分とした無機物から成る第3コート層を設けてなる触媒を触媒コンバーターの上流側に配置し、三元触媒を前記コンバーターの下流側に配置したことを特徴とする排ガス浄化用触媒により達成された。

【0006】また、本発明の上記の目的は、触媒担体上に白金を含有する活性アルミナを主成分とした第1コート層を設け、該第1コート層上に貴金属成分を含まない活性アルミナを主成分とした無機物から成る第2コート層を設け、該第2コート層上に金属をイオン交換したゼオライト粉末を主成分とした無機物から成る第3コート層を設けてなる触媒を触媒コンバーターの上流側に配置し、貴金属成分としてパラジウムのみを含む三元触媒を前記コンバーターの下流側に配置したことを特徴とする排ガス浄化用触媒により達成された。以下、本発明を更に詳細に説明する。

【0007】まず、本発明においては、白金、パラジウム及びロジウムからなる群から選ばれた少なくとも1種の貴金属、又は白金を含む活性アルミナを主成分とした無機物を触媒担体にコーティングして第1コート層を設ける。この第1層目の触媒層は、リーン領域において酸化触媒反応を生じさせ、特にHCやCOを浄化する。

【0008】ここで、触媒担体としては、公知の触媒担体の中から適宜選択して使用することができ、例えばモノリス担体やメタル担体などが挙げられる。この触媒担体の形状は、特に制限されないが、通常はハニカム形状で使用することが好ましく、ハニカム状の各種基材に触媒粉末を塗布して用いられる。このハニカム材料としては、一般にコージエライト質のものが多く用いられるが、金属材料からなるハニカムを用いることも可能であり、更には触媒粉末そのものをハニカム形状に成形しても良い。触媒の形状をハニカム状とすることにより、触媒と排気ガスの接触面積が大きくなり、圧力損失も抑えられるため自動車用として用いる場合に極めて有利である。

【0009】次に、上記第1コート層上に貴金属成分を

含まない活性アルミナを主成分とした無機物をコーティングして第2コート層を設ける。この第2層目は、第1層目の触媒で発生する酸化反応による反応熱を遮断することによって、第3層目の触媒が耐久中に高温になることを防止して耐久劣化を抑制する働きと、第3層目の触媒層に含まれる活性成分であるCuやCoが耐久によりゼオライトの活性サイトから移動し第1層目の貴金属触媒層に移動して性能を劣化させるのを抑制する働きとがある。

【0010】更に、上記第2コート層上に金属をイオン交換したゼオライト粉末を主成分とした無機物をコーティングして第3コート層を設ける。イオン交換される金属は、特に制限されないが、特に銅及び／又はコバルトを用いることが好ましい。この第3層目は、酸素が多量に含まれるエンジン排気ガスのリーン領域においてNO_xの転化性能を有する。こうして得られた3層構造を有する触媒を触媒コンバーターの上流側に配置する。

【0011】本発明においては、前記上流側に配置された触媒では十分に浄化されずに残ったHC、CO及びNO_xを、前記コンバータの下流側に配置された三元触媒によって浄化することができる。また、このように1個の触媒コンバーター内に異なる触媒を配置することにより、触媒全体の温度が上昇し低温であっても充分な触媒性能を発揮することができる。

【0012】本発明において使用するゼオライトとしては、公知のゼオライトの中から適宜選択して使用することができ、特にZSM-5ゼオライト、モルデナイト及びフェリエライト等が挙げられる。また、アルミナに担持する金属としては、セリウム、ランタン以外の希土類やジルコニア、バリウム、カルシウム及びカリウム等を使用することができる。これらの金属の担持量はそれぞれの金属換算で1~15重量%の範囲であることが好ましい。

【0013】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に詳述するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

【0014】実施例1

γ-アルミナを主成分とする活性アルミナ粉末1000gに対してジニトロジアンミン白金溶液を用いて白金2.0重量%になるように加えよく攪拌した後、オープン中150℃で3時間乾燥し、400℃で2時間、空気気流中で焼成した。

【0015】得られた白金担持活性アルミナ1500g、γ-アルミナを主成分とする活性アルミナ800g、10重量%硝酸460g及び水1840gをボールミルポットに投入し、8時間粉碎してスラリーを得た。得られたスラリーをモノリス担体基材(1.2L、400セル)に塗布して乾燥した後、400℃で2時間、空気雰囲気中で焼成した。この時の塗布量は、焼成後に60g/個になるように設定した。

【0016】次に、γ-アルミナを主成分とする活性アルミナ粉末2000g、10重量%硝酸400g及び水1600gをボールミルポットに投入し、8時間粉碎して得たスラリーを焼成後に塗布量30g/個になるように塗布し乾燥した後、400℃で2時間、空気雰囲気中で焼成した。

【0017】更に、0.2mol/Lの硝酸銅又は酢酸銅溶液5.2Kgとゼオライト粉末2Kgとを混合し攪拌した後、濾過した。この操作を3回繰り返した後、乾燥及び焼成してCuをイオン交換したゼオライト粉末を調製した。このCuをイオン交換したゼオライト粉末1890g、シリカゾル(固形分20%)1150g及び水1100gを磁性ボールミルに投入し、粉碎して得たスラリーを上記担体に焼成した後に塗布量240g/個になるように塗布し乾燥し、400℃で2時間空気中で焼成し、触媒1-Aを調製した。

【0018】次に、γ-アルミナを主成分とする活性アルミナ粉末1000gに対してジニトロジアンミン白金溶液を用いて白金1.5重量%になるように加えよく攪拌した後、オープン中150℃で3時間乾燥し、400℃で2時間、空気気流中で焼成した。この白金担持活性アルミナ1400g、酸化セリウム936g、γ-アルミナを主成分とする活性アルミナ320g及び硝酸酸性ペーマイトゾル(ペーマイトアルミナ10重量%けん濁液に10重量%硝酸を添加して得られるゾル)2221gをボールミルポットに投入し、8時間粉碎してスラリーを得た。得られたスラリーをモノリス担体基材(0.7L、400セル)に塗布し乾燥した後、400℃で2時間、空気雰囲気中で焼成した。この時の塗布量は、110g/個に設定した。

【0019】更に、γ-アルミナを主成分とする活性アルミナ粉末1000gに対して硝酸ロジウム溶液をロジウム1重量%となるように加えよく攪拌した後、同様にして乾燥及び焼成を行いロジウム担持アルミナ粉末を得た。得られたロジウム担持アルミナ粉末500g、硝酸酸性ペーマイトゾル637g及びγ-アルミナを主成分とする活性アルミナ粉末265gをボールミルポットに投入し、8時間粉碎して得たスラリーを塗布量28g/個になるように塗布した後、400℃で2時間、空気雰囲気中で焼成し触媒Bを調製した。

【0020】こうして調製された触媒1-Aを前方に、触媒Bを後方に配置し1個の触媒コンバーター内に組み込み触媒1とした。

【0021】実施例2

イオン交換金属としてCuの代わりにCoを用いた他は、実施例1と同様にして以下に示すように触媒2-Aを調製した。実施例1と同様にモノリスハニカム担体(1.2L、400セル)に白金担持活性アルミナ層及び活性アルミナ層をコーティングした。更に、その上に0.2mol/Lの硝酸コバルト又は酢酸コバルト溶液

5. 2Kgとゼオライト粉末2Kgとを混合し攪拌した後、濾過を行った。

【0022】この操作を3回繰り返した後、乾燥及び焼成を行いCuをイオン交換したゼオライト粉末1890g、シリカゾル（固形分20%）1150g及び水1100gを磁性ボールミルに投入し、粉碎して得たスラリーを上記担体に焼成した後に塗布量240g/個になるように塗布し乾燥した後、400℃で2時間空气中で焼成し、触媒2-Aを調製した。

【0023】こうして調製された触媒2-Aを前方に、実施例1で得た触媒Bを後方に配置し1個の触媒コンバーター内に組み込み触媒2とした。

【0024】実施例3

白金の代わりにパラジウムを用いた他は、実施例1と同様にして以下に示すように触媒3-Aを調製した。γ-アルミナを主成分とする活性アルミナ粉末1000gに対して硝酸パラジウム溶液を用いてパラジウム2.0重量%になるように加えよく攪拌した後、オープン中150℃で3時間乾燥し、400℃で2時間、空気気流中で焼成した。

【0025】このパラジウム担持活性アルミナ1500g、γ-アルミナを主成分とする活性アルミナ800g、10重量%硝酸460g及び水1840gをボールミルポットに投入し、8時間粉碎してスラリーを得た。得られたスラリーをモノリス担体基材（1.2L、400セル）に塗布し乾燥した後、400℃で2時間、空気雰囲気中で焼成した。この時の塗布量は、焼成後に60g/個になるように設定した。この触媒層上に実施例1と同様にして活性アルミナ層、Cuをイオン交換したゼオライト触媒層をコーティングし、触媒3-Aを調製した。

【0026】こうして調製された触媒3-Aを前方に、実施例1で得た触媒Bを後方に配置し1個のコンバーター内に組み込み触媒3とした。

【0027】実施例4

白金のみに代えて白金及びロジウムを用いた他は、実施例1と同様にして以下に示すように触媒4-Aを調製した。γ-アルミナを主成分とする活性アルミナ粉末1000gに対してジニトロジアンミン白金溶液を用いて白金1.63重量%になるように加えよく攪拌した後、オープン中150℃で3時間乾燥し、400℃で2時間、空気気流中で焼成し白金担持活性アルミナを調製した。

【0028】次に、γ-アルミナを主成分とする活性アルミナ粉末1000gに対して硝酸ロジウム溶液をロジウム1重量%となるように加えよく攪拌した後、乾燥及び焼成を行いロジウム担持アルミナ粉末を調製した。この白金担持活性アルミナ1400g、ロジウム担持活性アルミナ434g、酸化セリウム936g及び硝酸酸性ペーマイトゾル（ペーマイトアルミナ10重量%けん濁液に10重量%硝酸を添加することによって得られるゾ

ル）2221gをボールミルポットに投入し、8時間粉碎してスラリーを得た。得られたスラリーをモノリス担体基材（1.2L、400セル）に塗布し乾燥した後、400℃で2時間、空気雰囲気中で焼成した。この時の塗布量は、焼成後に60g/個になるように設定した。この触媒層上に実施例1と同様にしてCuをイオン交換したゼオライト触媒層をコーティングし、触媒4-Aを調製した。

【0029】こうして調製された触媒4-Aを前方に、実施例1で得た触媒Bを後方に配置し1個のコンバーター内に組み込み触媒4とした。

【0030】実施例5

活性アルミナの代わりにセリウム担持活性アルミナを用いた他は、実施例1と同様にして以下に示すように触媒5-Aを調製した。貴金属担持アルミナ触媒層を実施例1と同様にしてハニカム担体にコーティングした。

【0031】次に、セリウム3重量%を含有するセリウム担持活性アルミナ粉末2000g、10重量%硝酸400g及び水1600gをボールミルポットに投入し、8時間粉碎して得たスラリーを焼成した後の塗布量30g/個になるように塗布し乾燥した後、400℃で2時間、空気雰囲気中で焼成した。この触媒層上に実施例1と同様にしてCuをイオン交換したゼオライト触媒層をコーティングし、触媒5-Aを調製した。

【0032】こうして調製された触媒5-Aを前方に、実施例1で得たBを後方に配置し1個の触媒コンバーター内に組み込み触媒5とした。

【0033】実施例6

活性アルミナの代わりにセリウム及びランタン担持活性アルミナを用いた他は、実施例1と同様にして以下に示すように触媒6-Aを調製した。貴金属担持アルミナ触媒層を実施例1と同様にしてハニカム担体にコーティングした。

【0034】次に、セリウム3重量%及びランタン3重量%を含有するセリウム及びランタン担持活性アルミナ粉末2000g、10重量%硝酸400g及び水1600gをボールミルポットに投入し、8時間粉碎して得たスラリーを焼成した後の塗布量30g/個になるように塗布し乾燥した後、400℃で2時間、空気雰囲気中で焼成した。この触媒層上に実施例1と同様にしてCuをイオン交換したゼオライト触媒層をコーティングし、触媒6-Aを調製した。

【0035】こうして調製された触媒6-Aを前方に、実施例1で得た触媒Bを後方に配置し、1個の触媒コンバーター内に組み込み触媒6とした。

【0036】実施例7

ジニトロジアンミン白金溶液を用いて白金1.63重量%になるように加えたことに代えて硝酸パラジウム溶液を用いてパラジウム2.00重量%になるように加えた他は、実施例4と全く同様にして触媒7-Aを調製し

た。

【0037】こうして調製された触媒7-Aを前方に、実施例1で得た触媒Bを後方に配置し1個の触媒コンバーター内に組み込み触媒7とした。

【0038】実施例8

触媒Bの貴金属として白金の代わりにパラジウムを用いた他は、実施例1と同様にして以下に示すように触媒Cを調製した。 γ -アルミナを主成分とする活性アルミナ粉末1000gに対して硝酸パラジウム溶液を用いてパラジウム1.7重量%になるように加え良く攪拌した

後、オープン中150℃で3時間乾燥し、400℃で2時間、空気気流中で焼成した。

【0039】このパラジウム担持活性アルミナ1400g、酸化セリウム936g、 γ -アルミナを主成分とする活性アルミナ320g及び硝酸酸性ペーマイトゾル（ペーマイトアルミナ10重量%けん濁液に10重量%硝酸を添加することによって得られるゾル）2221gをボールミルポットに投入し、8時間粉碎してスラリーを得た。得られたスラリーをモノリス担体基材（1.0L、400セル）に塗布し乾燥した後、400℃で2時間、空気雰囲気中で焼成した。この時の塗布量は157g/個に設定した。

【0040】次に、 γ -アルミナを主成分とする活性アルミナ粉末1000gに対して硝酸ロジウム溶液をロジウム1重量%となるように加え良く攪拌した後、乾燥及び焼成を行いロジウム担持アルミナ粉末を作成した。このロジウム担持アルミナ粉末184g、硝酸酸性ペーマイトゾル637g及び γ -アルミナを主成分とする活性アルミナ粉末581gをボールミルポットに投入し、8時間粉碎して得たスラリーを塗布量40g/個になるように塗布し乾燥した後、400℃で2時間、空気雰囲気中で焼成し、触媒Cを調製した。

【0041】実施例1で得た触媒1-Aを前方に、この触媒Cを後方に配置し1個の触媒コンバーター内に組み込み触媒8とした。

【0042】実施例9

前方の触媒を0.9Lとし後方の触媒を1.0Lとした他は、実施例1の触媒1-A及び触媒Bと同様にして以下に示すように触媒8-A及び触媒Dを調製した。 γ -アルミナを主成分とする活性アルミナ粉末1000gに対してジニトロジアンミン白金溶液を用いて白金2.0重量%になるように加え良く攪拌した後、オープン中150℃で3時間乾燥し、400℃で2時間、空気雰囲気中で焼成した。この白金担持活性アルミナ1500g、 γ -アルミナを主成分とする活性アルミナ800g、10重量%硝酸460g及び水1840gをボールミルポットに投入し、8時間粉碎してスラリーを得た。得られたスラリーをモノリス担体基材（0.9L、400セル）に塗布し乾燥した後、400℃で2時間、空気雰囲気中で焼成した。この時の塗布量は、焼成後に45g/

個になるように設定した。

【0043】次に、 γ -アルミナを主成分とする活性アルミナ粉末2000g、10重量%硝酸400g及び水1600gをボールミルポットに投入し、8時間粉碎して得たスラリーを焼成後の塗布量23g/個になるように塗布し乾燥した後、400℃で2時間、空気雰囲気中で焼成した。

【0044】更に、0.2mol/Lの硝酸銅又は酢酸銅溶液5.2Kgとゼオライト粉末2Kgを混合し攪拌した後、ろ過した。この操作を3回繰り返した後、乾燥及び焼成を行いCuをイオン交換したゼオライト粉末を調製した。このCuをイオン交換したゼオライト粉末1890g、シリカゾル（固形分20%）1150g及び水1100gを磁性ボールミルに投入し、粉碎して得たスラリーを上記担体に焼成後に塗布量180g/個になるように塗布し乾燥した後、400℃で2時間空気中で焼成し、触媒8-Aを調製した。

【0045】次に、 γ -アルミナを主成分とする活性アルミナ粉末1000gに対してジニトロジアンミン白金溶液を用いて白金1.5重量%になるように加え良く攪拌した後、オープン中150℃で3時間乾燥し、400℃で2時間、空気気流中で焼成した。この白金担持活性アルミナ1400g、酸化セリウム936g、 γ -アルミナを主成分とする活性アルミナ320g及び硝酸酸性ペーマイトゾル（ペーマイトアルミナ10重量%けん濁液に10重量%硝酸を添加することによって得られるゾル）2221gをボールミルポットに投入し、8時間粉碎してスラリーを得た。得られたスラリーをモノリス担体基材（1.0L、400セル）に塗布し乾燥した後、400℃で2時間、空気雰囲気中で焼成した。この時の塗布量は145g/個に設定した。

【0046】更に、 γ -アルミナを主成分とする活性アルミナ粉末1000gに対して硝酸ロジウム溶液をロジウム1重量%となるように加え良く攪拌した後、乾燥及び焼成してロジウム担持アルミナ粉末を作成した。このロジウム担持アルミナ粉末500g、硝酸酸性ペーマイトゾル637g及び γ -アルミナを主成分とする活性アルミナ粉末265gをボールミルポットに投入し、8時間粉碎して得たスラリーを塗布量36g/個になるように塗布し乾燥した後、400℃で2時間、空気雰囲気中で焼成して、触媒Dを調製した。

【0047】こうして調製された触媒8-Aを前方に、この触媒Dを後方に配置し1個の触媒コンバーター内に組み込み触媒9とした。

【0048】実施例10

実施例1と全く同様な方法により触媒1-Aを調製した。次に、 γ -アルミナを主成分とする活性アルミナ粉末1000gに対して硝酸パラジウム溶液を用いてパラジウム1.54重量%になるように加え良く攪拌した後、オープン中150℃で3時間乾燥し、400℃で2

時間、空気気流中で焼成した。

【0049】このパラジウム担持活性アルミナ1400g、酸化セリウム936g、 γ -アルミナを主成分とする活性アルミナ320g及び硝酸酸性ペーマイトゾル（ペーマイトアルミナ10重量%けん濁液に10重量%硝酸を添加することによって得られるゾル）2221gをボールミルポットに投入し、8時間粉碎してスラリーを得た。得られたスラリーをモノリス担体基材（0.7L、400セル）に塗布し乾燥した後、400℃で2時間、空気雰囲気中で焼成した。この時の塗布量を140g/個に設定して、これを触媒Eとした。

【0050】実施例で得た触媒1-Aを前方に、この触媒Eを後方に配置し1個の触媒コンバーター内に組み込み触媒10とした。

【0051】実施例11

実施例2で得た触媒2-Aを前方に、実施例10で得た触媒Eを後方に配置し1個の触媒コンバーター内に組み込み触媒11とした。

【0052】実施例12

実施例5で得た触媒5-Aを前方に、実施例10で得た触媒Eを後方に配置し1個の触媒コンバーター内に組み込み触媒12とした。

【0053】実施例13

実施例9と同様にして触媒8-Aを調製した。次に、 γ -アルミナを主成分とする活性アルミナ粉末1000gに対して硝酸パラジウム溶液を用いてパラジウム1.7重量%になるように加え良く攪拌した後、オーブ中で150℃で3時間乾燥し、400℃で2時間、空気気流中で焼成した。

【0054】このパラジウム担持活性アルミナ1400g、酸化セリウム936g、 γ -アルミナを主成分とする活性アルミナ320g及び硝酸酸性ペーマイトゾル（ペーマイトアルミナ10重量%けん濁液に10重量%硝酸を添加することによって得られるゾル）2221gをボールミルポットに投入し、8時間粉碎してスラリーを得た。得られたスラリーをモノリス担体基材（1.0L、400セル）に塗布し乾燥した後、400℃で2時間、空気雰囲気中で焼成し、触媒Cを調製した。この時の塗布量は、200g/個に設定した。

【0055】実施例9で得た触媒8-Aを前方に、この触媒Cを後方に配置し、1個の触媒コンバーター内に組み込み触媒13とした。

【0056】実施例14

白金を含む活性アルミナのコーティング量を48g/個及び貴金属成分を含まない活性アルミナのコーティング量を48g/個とした他は、実施例10と同様にして以下のように触媒9-A及び触媒Eを調製した。 γ -アルミナを主成分とする活性アルミナ粉末1000gに対してジニトロジアンミン白金溶液を用いて白金2.0重量%になるように加え良く攪拌した後、オーブ中で150

℃で3時間乾燥し、400℃で2時間空気気流中で焼成した。この白金担持活性アルミナ1500g、 γ -アルミナを主成分とする活性アルミナ800g、10重量%硝酸460g及び水1840gをボールミルポットに投入し、8時間粉碎してスラリーを得た。

【0057】得られたスラリーをモノリス担体基材（1.2L、400セル）に塗布し乾燥した後、400℃で2時間、空気雰囲気中で焼成した。この時の塗布量は、焼成後に48g/個になるように設定した。次に、 γ -アルミナを主成分とする活性アルミナ粉末2000g、10重量%硝酸400g及び水1600gをボールミルポットに投入し、8時間粉碎して得たスラリーを焼成した後の塗布量48g/個になるように塗布し乾燥した後、400℃で2時間、空気雰囲気中で焼成した。

【0058】更に、0.2mol/Lの硝酸銅又は酢酸銅溶液5.2Kgとゼオライト粉末2Kgを混合し攪拌した後、ろ過を行った。この操作を3回繰り返した後、乾燥及び焼成を行いCuをイオン交換したゼオライト粉末を調製した。このCuをイオン交換したゼオライト粉末1890g、シリカゾル（固形分20%）1150g及び水1100gを磁性ボールミルに投入し、粉碎して得たスラリーを上記担体に焼成した後に塗布量240g/個になるように塗布し乾燥した後、400℃で2時間空気中で焼成し、触媒9-Aを調製した。

【0059】こうして調製された触媒9-Aを前方に、実施例10で得た触媒Eを後方に配置し1個の触媒コンバーター内に組み込み触媒14とした。

【0060】実施例15

白金を含む活性アルミナのコーティング層中の白金担持活性アルミナの量の比率を半分にした他は、実施例10と同様にして触媒10-Aを調製した。

【0061】 γ -アルミナを主成分とする活性アルミナ粉末1000gに対してジニトロジアンミン白金溶液を用いて白金2.0重量%になるように加え良く攪拌した後、オーブ中で150℃で3時間乾燥し、400℃で2時間空気気流中で焼成した。この白金担持活性アルミナ750g、 γ -アルミナを主成分とする活性アルミナ粉末1550g、10重量%硝酸460g及び水1840gをボールミルポットに投入し、8時間粉碎してスラリーを得た。得られたスラリーをモノリス担体基材（1.2L、400セル）に塗布し乾燥した後、400℃で2時間、空気雰囲気中で焼成した。この時の塗布量は、焼成後に60g/個になるように設定した。

【0062】次に、 γ -アルミナを主成分とする活性アルミナ粉末2000g、10重量%硝酸400g及び水1600gをボールミルポットに投入し、8時間粉碎して得たスラリーを焼成後の塗布量30g/個になるように塗布し乾燥した後、400℃で2時間、空気雰囲気中で焼成した。

【0063】更に、0.2mol/Lの硝酸銅又は酢酸

銅溶液5.2Kgとゼオライト粉末2Kgを混合し攪拌した後、ろ過を行った。この操作を3回繰り返した後、乾燥及び焼成を行いCuをイオン交換したゼオライト粉末を調製した。このCuをイオン交換したゼオライト粉末1890g、シルカゾル（固形分20%）1150g及び水1100gを磁性ボールミルに投入し、粉砕して得たスラリーを上記担体に焼成した後に、塗布量240g/個になるように塗布し乾燥した後、400℃で2時間、空气中で焼成し触媒10-Aを調製した。

【0064】こうして調製された触媒10-Aを前方に触媒Bを後方に配置し1個の触媒コンバーター内に組み込み触媒15とした。

【0065】比較例1

実施例1で得られた触媒1-Aのみを単独で触媒コンバーター内に組み込み触媒16とした。

【0066】比較例2

実施例1で得られた触媒Bのみを単独で触媒コンバーター内に組み込み触媒17とした。

【0067】比較例3

実施例1の触媒1-Aと同様にしてゼオライト触媒層のみをコーティングし、乾燥及び焼成して調製した触媒1

1-Aを前方に、実施例1で得た触媒Bを後方に配置して触媒コンバーターに組み込み触媒18とした。

【0068】比較例4

実施例10で得られた触媒10-Aのみを単独で触媒コンバーターに組み込み触媒19とした。

【0069】比較例5

実施例1で得られた触媒Eのみを単独で触媒コンバーター内に組み込み触媒20とした。

【0070】比較例6

実施例10で得られた触媒10-Aと同様にしてゼオライト触媒層のみをコーティングし、乾燥及び焼成して調製した触媒11-Aを前方に、実施例10で得た触媒Eを後方に配置して触媒コンバーターに組み込み触媒21とした。

【0071】各実施例及び比較例について、表1及び表2に示す触媒を用いてエンジン排気ガスを下記条件で処理し、耐久及び性能評価試験を行った。その結果を表3及び4に示す。

【0072】

【表1】

	触 媒 仕 様			触媒 容量
	一 層 目	二 層 目	三 層 目	
触媒1-A コーティング量 Pt 担持量	Pt-Al ₂ O ₃ 60 g/個 0.78 g/個	Al ₂ O ₃ 30 g/個	Cu-ゼオライト 240 g/個	1.2L
触媒2-A コーティング量 Pt 担持量	Pt-Al ₂ O ₃ 60 g/個 0.78 g/個	Al ₂ O ₃ 30 g/個	Co-ゼオライト 240 g/個	1.2L
触媒3-A コーティング量 Pt 担持量	Pd-Al ₂ O ₃ 60 g/個 0.78 g/個	Ce-Al ₂ O ₃ 30 g/個	Cu-ゼオライト 240 g/個	1.2L
触媒4-A コーティング量 Pt 担持量	Pt/Rh-Al ₂ O ₃ 60 g/個 0.59 g/個	Al ₂ O ₃ 30 g/個	Cu-ゼオライト 240 g/個	1.2L
触媒5-A コーティング量 Pt 担持量	Pt-Al ₂ O ₃ 60 g/個 0.78 g/個	Ce-Al ₂ O ₃ 30 g/個	Cu-ゼオライト 240 g/個	1.2L
触媒6-A コーティング量 Pt 担持量	Pt-Al ₂ O ₃ 60 g/個 0.78 g/個	Ce-La-Al ₂ O ₃ 30 g/個	Cu-ゼオライト 240 g/個	1.2L
触媒7-A コーティング量 Pd 担持量 Rh 担持量	Pd/Rh-Al ₂ O ₃ 60 g/個 0.56 g/個 0.09 g/個	Al ₂ O ₃ 30 g/個	Cu-ゼオライト 240 g/個	1.2L
触媒8-A コーティング量 Pt 担持量	Pt-Al ₂ O ₃ 45 g/個 0.59 g/個	Al ₂ O ₃ 23 g/個	Cu-ゼオライト 180 g/個	0.9L
触媒9-A コーティング量 Pt 担持量	Pt-Al ₂ O ₃ 60 g/個 0.78 g/個	Ce-Al ₂ O ₃ 30 g/個	Cu-ゼオライト 240 g/個	1.2L
触媒10-A コーティング量 Pt 担持量	Pt-Al ₂ O ₃ 60 g/個 0.39 g/個	Al ₂ O ₃ 30 g/個	Cu-ゼオライト 240 g/個	1.2L
触媒11-A コーティング量	—	—	Cu-ゼオライト 240 g/個	1.2L
触媒12-A コーティング量	—	Al ₂ O ₃ 30 g/個	Co-ゼオライト 240 g/個	1.2L

	触 媒 仕 様			触媒 容量
	一 層 目	二 層 目	三 層 目	
触媒B コーティング量 Pt 担持量 Rh 担持量	Pt/Rh 三元触媒 138 g/個 0.80 g/個 0.17 g/個			0.7L
触媒C コーティング量 Pd 担持量 Rh 担持量	Pd/Rh 三元触媒 197 g/個 1.30 g/個 0.09 g/個			1.0L
触媒D コーティング量 Pt 担持量 Rh 担持量	Pt/Rh 三元触媒 180 g/個 1.06 g/個 0.22 g/個			1.0L
触媒E コーティング量 Pd 担持量	Pd 三元触媒 140 g/個 1.35 g/個			0.7L

【0074】

* * 【表3】

A/F=14.7での評価結果

触 媒		300℃出の転化率(%)		
		HC	CO	NO
実施例1	触媒 1	91	87	92
実施例2	触媒 2	90	88	91
実施例3	触媒 3	91	88	92
実施例4	触媒 4	91	87	90
実施例5	触媒 5	92	88	90
実施例6	触媒 6	90	89	90
実施例7	触媒 7	92	90	93
実施例8	触媒 8	93	90	92
実施例9	触媒 9	93	91	94
実施例10	触媒 10	92	87	91
実施例11	触媒 11	91	89	90
実施例12	触媒 12	92	89	92
実施例13	触媒 13	90	86	89
実施例14	触媒 14	91	87	90
実施例15	触媒 15	89	86	90
比較例1	触媒 16	38	28	35
比較例2	触媒 17	88	85	87
比較例3	触媒 18	89	87	89
比較例4	触媒 19	27	21	25
比較例5	触媒 20	90	87	86
比較例6	触媒 21	89	85	89

【0075】

【表4】

A/F=20.0での評価結果

触 媒		350℃出の転化率〔%〕		
		H C	C O	N O
実施例1	触媒 1	98	99	62
実施例2	触媒 2	99	99	54
実施例3	触媒 3	99	98	61
実施例4	触媒 4	98	98	63
実施例5	触媒 5	98	99	60
実施例6	触媒 6	99	97	62
実施例7	触媒 7	98	98	58
実施例8	触媒 8	99	99	63
実施例9	触媒 9	99	98	60
実施例10	触媒 10	97	98	61
実施例11	触媒 11	98	99	52
実施例12	触媒 12	98	98	59
実施例13	触媒 13	98	97	58
実施例14	触媒 14	98	99	61
実施例15	触媒 15	97	98	64
比較例1	触媒 16	42	51	46
比較例2	触媒 17	97	96	15
比較例3	触媒 18	98	95	41
比較例4	触媒 19	39	46	42
比較例5	触媒 20	95	97	8
比較例6	触媒 21	96	95	38

【0076】耐久条件

エンジン 排気量2000cc
 耐久温度 550℃
 耐久時間 50時間

耐久中入口エミッション

CO 0.4~0.6%
 O₂ 0.5±0.1%
 NO 1500ppm
 HC 1000ppm
 CO₂ 14.9±0.1%

性能評価条件

* エンジン

触媒入口A/F
 空間速度

排気量2000cc

14.7及び20.0

約40,000h⁻¹

【0077】

【発明の効果】本発明の排ガス浄化用触媒によれば、耐久後にリーンバーン雰囲気下で十分な排ガス浄化特性を持ち、かつリーンバーン雰囲気下から三元雰囲気下までの幅広い運転条件下で十分な排ガス浄化特性を有するので、自動車などの内燃機関から排出される排ガス中の炭化水素(HC)、一酸化炭素(CO)及び窒素酸化物(NO_x)を効率良く浄化することができる。

*

フロントページの続き